Docket No.: A-72153/AJT/MSS/SSR Client/Matter No.: 463031-97 U.S. Serial No. 10/601,238



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Fe application of:

Tatyana DUTOVA et al.

Serial No.:

10/601,238

Filed:

June 20, 2003

For:

ANISOTROPIC FILMS BASED ON

1,8-NAPHTHOYLENE-1'2'-

BENZIMIDAZOLE SULFONATES

AND LYOTROPIC LIQUID CRYSTAL SYSTEMS AND METHODS FOR MAKING

Examiner:

WU, Shean C

Art Unit:

1756

Confirmation No.: 9182

Date: August 27, 2004

Mail Stop Fee Amendment Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Submission of Priority Documents in Compliance with U.S.C. § 119(b)(3)

Sir:

In response to the Office Action mailed March 25, 2004, Applicants submit the following certified copy of the priority document in support of Applicants' prior foreign priority claim for the above-identified application:

Russian Patent Application No. 2002117253, filed June 28, 2002.

The above priority document was unintentionally omitted in Applicants' Amendment/Response filed on August 25, 2004. However, since the priority document is filed before the patent is granted (see, MPEP § 201.13, e.g., in particular, see, page 200-71, "B. Certification of the Priority Papers"), no fee is deemed necessary. Notwithstanding, the Commissioner is hereby authorized to charge any fees determined to be due to Dorsey & Whitney's Deposit Account No. 50-2319 (Order No. A – 72153/AJT/MSS/SSR(463031-97)).

Docket No.: A-72153/AJT/MSS/SSR Client/Matter No.: 463031-97 U.S. Serial No. 10/601,238

If any matters can be resolved by telephone, the Examiner is invited to call the undersigned attorney at the telephone number listed below.

Respectfully submitted,

Aldo L Test

Reg. No. 1/8,048

Dorsey & Whitney LLP 4 Embarcadero Center, Suite 3400 San Francisco, CA 94111-4187 Telephone: (650) 494-8700

Facsimile: (650) 494-8771

TRANSMITTAL **EORM**

Application No.	10/601,238		
Filing Date	June 20, 2003		
First Named Inventor	DUTOVA, Tatyana, et al.		
Examiner Name	WU, Shean C.		
Group Art Unit	1756		
A	. 5045044 757 444004 053		

FURIVI		Examiner Name		WU, Shean C.			
(to be used for all correspondence after initial filing)		Group Art Unit		1756			
Total Number of Pages in This Submission	n 31		Attorney Docket No.		A-72153/AJT (463031-97)		
ENCLOSURES (check all that apply)							
Amendment Fee Transmittal Form		Assignmen (for an App			After Allowance Communication to Group		
Fee Attached		Drawing(s)			Appeal Communication to Board of Appeals and Interferences		
Amendment / Reply		Licensing-related Papers			Appeal Communication to Group (Appeal Notice, Brief, Reply Brief)		
Final Office Action		Petition			Proprietary Information		
Affidavits/declaration(s)		Petition to Convert to a Provisional Application			Status Letter		
Power of Attorney, Extension of Time Request Revocation Change of			Other Enclosure(s)				
	Correspondence Address			(please identify below):			
Express Abandonment Request		Terminal D	isclaime		Submission Of Priority Documents in Compliance with U.S.C. §119(b)(3) (2pgs.)		
Information Disclosure Statement		Request fo	r Refund		Priority Document-Russian Applic. No. 2002117253 (28pgs.)		
Certified Copy of Priority Document(s)		CD, No. of	CD(s)		Self-Addressed Return Postcard		
Response to Missing Parts/ Incomplete Application	Rema	rks					
Response to Missing Parts under 37 CFR 1.52 or 1.53							
SIGNATURE OF APPLICANT, ATTORNEY, OR AGENT							
Aldo J. Test, Reg. No. 18,048 DORSEY & WHITNEY LLP Firm or Individual name Aldo J. Test, Reg. No. 18,048 DORSEY & WHITNEY LLP 4 Embarcadero Center, Suite 3400 San Francisco, CA 94111 Telephone: 650-494)8700 Customer Number 32940							
Signature							
Date August 27, 2004							
CERTIFICATE OF MAILING							
I hereby certify that this correspondence is being deposited with the U.S. Postal Service with Sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on this date: 8/27/04							
Typed or printed name Leslie Hoffmann							
Signature Date August 27, 2004							

1077923

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ (РОСПАТЕНТ)



ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ ПРОМЫШЛЕННОЙ СОБСТВЕННОСТИ

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-5, 123995 Телефон 240 60 15. Телекс 114818 ПДЧ. Факс 243 33 37

Наш № 20/12-541

«13» октября 2003 г.

СПРАВКА

Федеральный институт промышленной собственности (далее – Институт) настоящим удостоверяет, что приложенные материалы являются точным воспроизведением первоначального описания, формулы, реферата и чертежей (если имеются) заявки № 2002117253 на выдачу патента на изобретение, поданной в Институт в июне месяце 28 дня 2002 года (28.06.2002).

Название изобретения:

Сульфопроизводные 1,8-нафтоилен-1',2' –бензимидазола, лиотропная жидкокристаллическая система и анизотропная пленка на их основе

Заявитель:

ООО «Оптива-Технология»

Действительные авторы:

СИДОРЕНКО Елена Николаевна ДУТОВА Татьяна Яковлевна

CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

38

Заведующий отделом 20

А.Л. Журавлев



Сульфопроизводные 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола, лиотропная жидкокристаллическая система и анизотропная пленка на их основе

Настоящее изобретение относится к органической химии, в частности к синтезу сульфопроизводных гетероциклических соединений, и к получению оптически анизотропных покрытий на их основе.

Развитие современной техники требует создания новых материалов и получения на их основе оптических элементов с заданными свойствами. В частности, в конструкциях современных дисплеев необходимым элементом является оптически анизотропная пленка. обладающая оптимальными для конкретного устройства оптическими характеристиками.

Известны различные полимерные материалы, которые используются для получения оптически анизотропных пленок. Пленки на их основе приобретают оптическую анизотропию за счет одноосного растяжения И окрашивания органическими красителями или йодом. В основном, в качестве полимера используют поливиниловый спирт [B. Bahadur, Editor, "Liquid Crystals - Application and Uses", Vol.1, World Scientific, Singapore, New York, July (1990), p.101]. Низкая термостойкость указанных пленок на основе поливинилового спирта ограничивает их использование и делает необходимой разработку принципиально иных методов анизотропных пленок с улучшенными характеристиками.

Новым классом материалов, используемых для получения оптически анизотропных пленок c высокими оптическими эксплуатационными характеристиками, являются органические дихроичные красители. Пленку на основе указанных материалов формируют путем нанесения жидкокристаллического водного раствора красителя на поверхность подложки с последующим испарением воды. Для придания получаемой пленке анизотропных свойств либо предварительно механически ориентируют поверхность подложки [US 2553961], либо прикладывают внешнее механическое. электромагнитное. или другое ориентирующее воздействие к наносимому на подложку материалу, находящемуся в жидкокристаллическом состоянии [WO 94/28073].

Жидкокристаллические свойства растворов красителей известны уже давно, однако их интенсивное изучение началось только в последние годы. Это обусловлено тем, что некоторые красители образуют особый тип лиотропной жидкокристаллической системы, так называемой хромонической. Его особенность –

упаковка молекул красителя в колонки, так называемые надмолекулярные комплексы. которые и являются структурными элементами мезофазы. Высокая упорядоченность молекул красителей в колонках дает возможность использовать эти мезофазы для получения ориентированных сильно дихроичных пленок.

В работе [J. Lydon. Chromonics, in: Handbook of Liquid Crystals, v. 2B, Wiley VCH. Weinheim, 981 - 1007 (1998)] рассмотрены молекулярные структуры, фазовые диаграммы и механизмы агрегации молекул в хромонических системах, включающих органические красители. Особенностью молекул красителей, образующих хромонические мезофазы, является наличие групп, придающих красителям растворимость в воде и расположенных по периферии молекулы. Основной структурной единицей всех хромонических мезофаз является молекулярная стопка. Хромонические мезофазы органических красителей характеризуются специфической структурой, фазовой диаграммой, оптическими свойствами и способностью к растворению.

Ha основе дихроичных красителей, образующих лиотропные жидкокристаллические системы, могут быть сформированы анизотропные пленки, обладающие высокой степенью оптической анизотропии. Такие пленки проявляют свойства поляризаторов Eтипа. обусловленные поглощением света супрамолекулярными комплексами, И свойства ретардеров, есть фазозадерживающих пленок, в тех областях спектра, где отсутствует поглощение. Фазозадерживающие свойства пленок обусловлены их двулучепреломлением, то есть различными коэффициентами преломления В направлении нанесения жидкокристаллического раствора и перпендикулярном ему направлении. Если для формирования пленок используются высокопрочные красители, пленки характеризуются также высокой термо- и светостойкостью.

Указанные свойства обуславливают повышенный интерес к лиотропным жидкокристаллическим системам. Ведется разработка как новых методов формирования пленок на основе красителей путем усовершенствования условий нанесения, так и разработка новых составов лиотропных жидких кристаллов (ЛЖК). При разработке новых составов ЛЖК для получения пленок в известные уже красители могут быть введены модифицирующие, стабилизирующие, поверхностно-активные и другие добавки, что обеспечивает улучшение характеристик пленок [RU 2047643, WO 99/31535].

В настоящее время возросли требования к получению селективных в различных областях длин волн оптически анизотропных пленок. Нужны пленки с различным положением максимума поглощения в широком спектральном диапазоне от ИК до УФ, что делает необходимым расширение ассортимента соединений, способных образовывать лиотропную жидкокристаллическую фазу и пленки с требуемыми свойствами.

В последнее время большое внимание уделяется материалам для получения двулучепреломляющих пленок (ретардеров), которые находят применение в жидко-кристалических дисплеях и телекоммуникациях (Р. Yeh, Optical Waves in Layered Media. NewYork: John Wiley &Sons, Inc., 1998; Р. Yeh, and С. Gu, Optics in Liquid Crystal Displays. NewYork: John Wiley &Sons, Inc., 1999). Обнаружено, что ультратонкие двулучепреломляющие пленки могут быть получены по известной технологии формирования оптически анизотропных пленок из жидкокристаллических систем органических красителей. Так, в работе [Lazarev, P. and Paukshto, M., "Thin Crystal Film Retarders" (2000). Proceeding of the 7th International Display Workshops, Materials and Components, Kobe, Japan, November 29 — December 1, 1159-1160] получены тонкие кристаллические оптически анизотропные пленки на основе дисульфокислот красного красителя Vat Red 14, представляющего собой смесь цис- и транс-изомеров дибензимидазола нафталинтетракарбоновой кислоты следующих структурных формул:

Используемая технология позволяет контролировать направление кристаллографической оси пленки в процессе нанесения и кристаллизации на подложке. Пленки были получены на стеклянных пластинах размером 5х7,5 см., были однородны по составу и имели высокий кристаллический порядок с дихроичным

отношением Kd = 28. Указанные пленки можно использовать и как поляризаторы, и как ретардеры.

Ориентированные пленки красного красителя имеют высокую степень анизотропии (Фиг.1), которая характеризуется большой разностью коэффициентов преломления $\Delta n = n_o - n_e = 0.6-0.8$ при $\lambda = 550-700$ нм. Однако их применение ограничено, поскольку пленки могут работать как ретардеры только в зеленой области спектра, то есть там, где краситель не поглощает свет.

Получены также прозрачные в видимом диапазоне двулучепреломляющие тонкие пленки на основе хромогликата натрия (DSCG) структурной формулы:

Степень анизотропии ориентированной пленки, полученной из этого соединения, не так велика - разница в коэффициентах преломления составляет 0,1-0.13. Однако толщина пленок на основе хромогликата может варьироваться в широких пределах, что позволяет получать необходимый фазозадерживающий эффект даже при невысокой степени анизотропии. [Lazarev, P. and Paukshto, M., "Thin Crystal Film Retarders" (2000). Proceeding of the 7th International Display Workshops, Materials and Components, Kobe, Japan, November 29 — December 1, 1159-1160]. Основным недостатком этих пленок является их нестабильность во времени, проявляющаяся в постепенной перекристаллизации и уменьшении степени анизотропии.

Известны различные составы на основе водорастворимых органических красителей для формирования анизотопных пленок по описанной выше технологии [WO 94/28073, WO 99/31535], но основным недостатком этих материалов является сильное поглощение света в видимой области спектра. Это, безусловно, ограничивает их применение для создания прозрачных двулучепреломляющих пленок.

Техническим результатом изобретения является создание ряда новых химических веществ - сульфопроизводных 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола, способных к образованию стабильной ЛЖК, и получение на их основе анизотропных, по крайней мере, частично кристаллических пленок.

Задачей настоящего изобретения является расширение ассортимента соединений, не поглощающих или слабо поглощающих в видимой области спектра и способных к

образованию стабильной лиотропной жидкокристаллической фазы с повышенной устойчивостью ДЛЯ получения анизотропных, ПО крайней частично кристаллических пленок С ВЫСОКИМИ оптическими характеристиками, при одновременном устранении отмеченных выше недостатков.

Одним аспектов настоящего изобретения является получение слабоокрашенных пленок, которые могут быть использованы и как поляризующие и как двулучепреломляющие. Соединения ароиленбензимидазольного ряда - 1,8нафтоилен-1',2'-бензимидазолы имеют не столь развитую систему сопряжения π электронов, как бензимидазолы нафталинтетракарбоновой или перилентетракарбоновой кислот, и поэтому они поглощают свет в ультрафиолетовой и ближней видимой области спектра. Так, молекула незамещенного 1,8-нафтоилен-1',2'бензимидазола имеет максимум поглощения при λ =380 нм.

Другим аспектом настоящего изобретения является разработка новых органических соединений, лиотропная жидкокристаллическая фаза на основе которых обладает повышенной стабильностью в широком интервале концентраций, температур, значений рН, что позволит упростить процесс формирования пленок, позволит использовать типовое оборудование для нанесения, позволит получать при этом воспроизводимые параметры пленок.

Еще одним аспектом настоящего изобретения является разработка новых органических соединений, в растворах которых обеспечивается оптимальный гидрофильно – гидрофобный баланс. Это в свою очередь будет влиять на размеры и форму получаемых надмолекулярных комплексов, на степень молекулярной упорядоченности в самом комплексе, что позволит получить необходимую растворимость указанных соединений и одновременно высокую стабильность лиотропной жидкокристаллической фазы на их основе. В результате будет обеспечено повышение воспроизводимости параметров получаемых пленок, упростится способ их получения, так как снизятся требования к выбору и поддержанию технологических условий на различных этапах формирования пленок. Кроме того, будет обеспечено улучшение оптических характеристик пленок за счет повышения однородности ориентирования на подложке плоскостей молекул сульфопроизводных 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола и лежащих в них дипольных моментов электронных переходов относительно направления, задаваемого внешним ориентирующим воздействием.

Разработанные нами водорастворимые соединения – сульфопроизводные - 1,8нафтоилен-1',2'-бензимидазола обеспечивают решение перечисленных выше задач, являются оригинальными и в литературе не описаны. Эти соединения согласно изобретению могут быть представлены общей структурной формулой:

$$\left\{ \begin{bmatrix} X_m & & \\$$

где n = из ряда 1, 2, 3, 4 $m,\,z=\,\text{из ряда 0, 1, 2, 3, 4, причем}\ m+z+n\leq 10$ $X,\,Y=\,\text{из ряда CH}_3,\,C_2H_5,\,OCH_3,\,OC_2H_5,\,Cl,\,Br,\,OH,\,NH_2$

М - противоион

j - количество противоионов в молекуле красителя, в том числе, и дробное, при условии принадлежности одного противоиона нескольким молекулам; в случае n>1 противоионы могут быть различные

Представленные данной структурной формулой соединения охватывают целый ряд структур, отличающихся количеством и положением сульфогрупп, а также количеством, положением и характером других заместителей:

$$X_{m}$$
 X_{m} $X_{$

где X, Y = из ряда CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, Cl, Br, OH, NH₂

М - противоион

0,1,2,3,4

ј - количество противоионов в молекуле красителя, в том числе, и дробное, при условии принадлежности одного противоиона нескольким молекулам; в случае, если количество сульфогрупп больше одной, противоионы могут быть различные

Необходимо отметить, что для всех перечисленных выше соединений I-VIII характерно то, что все они как в индивидуальном виде, так и в смесях друг с другом и с другими известными дихроичными красителями, а также в смесях с некоторыми бесцветными или слабопоглощающими в видимой области спектра органическими соединениями, способны к образованию устойчивой лиотропной жидкокристаллической фазы, из которой после удаления растворителя могут быть получены анизотропные, по крайней мере, частично кристаллические. пленки с высокими оптическими характеристиками. Противоионами в структурах I и II могут служить различные катионы из ряда: H^+ , NH^+_4 , K^+ , Li^+_5 , Na^+_5 , Cs^+_5 , Ca^{++}_5 , Sr^{++}_5 , Mg^{++}_5 , Ba^{++}_5 , Co^{++}_5 , Mn^{++}_5 , Zn^{+-}_5 , Cu^{++}_5 , Pb^{++}_5 , Fe^{++}_5 , Ni^{++}_5 , Al^{+++}_5 , Ce^{+++}_5 , La^{+++}_5 и др., а также смеси катионов.

Сульфопроизводные нафтоиленбензимидазола имеют максимум поглощения в водных растворах в ближней ультрафиолетовой области (около 380 нм). Введение таких заместителей как этил, метил, хлор, бром не приводит к значительному смещению полосы поглощения, а введение амино- и гидроксигрупп вызывает уширение полосы поглощения и изменяет характер спектра. Варьирование количества сульфогрупп, а также количества и характера заместителей в 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазоле позволяет изменять гидрофильно-гидрофобный баланс агрегатов в жидкокристаллических растворах и их вязкость. Однако при любом сочетании значений и количества заместителей, указанном в п.1 формулы изобретения, будет реализован технический результат.

Технический результат изобретения обеспечивается тем, что используют химические соединения, охарактеризованные заявленной структурной формулой, жидкокристаллическую систему на их основе и оптически анизотропные пленки.

Технический результат изобретения обеспечивается тем, что используется сульфопроизводное 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола общей структурной формулы:

$$\left\{ \begin{bmatrix} X_{m} & & \\ & &$$

где n = из ряда 1, 2, 3, 4 m. z = из ряда 0, 1, 2, 3, 4, причем m+z+n \leq 10 X. Y = из ряда CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, Cl, Br, OH, NH₂ M - противоион

j - количество противоионов в молекуле красителя, в том числе, и дробное, при условии принадлежности одного противоиона нескольким молекулам; в случае n>1 противоионы могут быть различные

Сульфопроизводное 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола может быть охарактеризовано по крайней мере одной из структурных формул I-VIII:

$$X_m$$
 X_m Y_z Y_z

$$X_{m}$$
 SO_{3}^{-} M_{j} X_{m} SO_{3}^{-} N_{j} N

где X. Y = из ряда CH_3 , C_2H_5 , OCH_3 , OC_2H_5 , Cl, Br, OH, NH_2

М - противоион

0,1,2,3,4

ј - количество противоионов в молекуле красителя, в том числе, и дробное, при условии принадлежности одного противоиона нескольким молекулам; в случае, если количество сульфогрупп больше одной, противоионы могут быть различные

Указанные сульфопроизводные 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола способны образовывать стабильную лиотропную жидкокристаллическую систему.

Сульфопроизводные 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола предназначены для получения оптически изотропных или анизотропных пленок.

Сульфопроизводные 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола предназначены для получения по крайней мере частично кристаллических пленок.

Сульфопроизводные 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола предназначены для получения поляризующих и/или двулучепреломляющих пленок.

Сульфопроизводные 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола входят в состав материала оптически изотропной или анизотропной поляризующей и/или фазозадерживающей

пленки. В состав материала оптически изотропной и/или анизотропной пленки входят по крайней мере два соединения из ряда I-VIII и/или по крайней мере два соединения, по крайней мере одной формулы I-VIII с, по крайней мере, двумя различными заместителями.

Технический результат изобретения обеспечивается также тем, что жидкокристаллическая система (в англоязычной литературе для таких систем иногда используют термин: a water-based ink composition) на основе воды, содержит индивидуальное сульфопроизводное 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола по любому из пунктов формулы 1-8 или их смеси.

Основой жидкокристаллической системы является смесь воды и органического растворителя, смешивающегося с водой в любых соотношениях или ограниченно смешивающегося с водой.

В жидкокристаллической системе содержание сульфопроизводных 1,8нафтоилен-1',2'-бензимидазола или их смесей находится в пределах 3-30% масс.,
преимущественно 7-15% масс.

Жидкокристаллическая система содержит до 5 % масс. поверхностно-активных веществ и/или пластификаторов.

В жидкокристаллической системе содержание отдельных сульфопроизводных 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола в смесях в зависимости от требуемых свойств может изменяться в следующих пределах:

- моносульфопроизводные формул I,II от 0 до 99%, преимущественно 50-99%;
- дисульфопроизводные формул III, IV,V от 0 до 99%, преимущественно 50-99%;
- трисульфопроизводные формул VI,VII от 0 до 30%, преимущественно 10-20%;
- тетрасульфопроизводные формулы VIII от 0 до 20%, преимущественно 5-10%.

Жидкокристаллическая система дополнительно может содержать по крайней мере один водорастворимый органический краситель или бесцветное органическое соединение, способные участвовать в образовании лиотропной жидкокристаллической фазы.

Жидкокристаллическая система может содержать по крайней мере два соединения из ряда I — VIII и/или по крайней мере два соединения, по крайней мере одной формулы I — VIII с, по крайней мере, двумя различными заместителями.

Технический результат изобретения достигается также тем, что получена анизотропная пленка, содержащая индивидуальные сульфопроизводные 1.8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола по любому из пунктов формулы 1-8, и/или смеси этих соединений.

Анизотропная пленка дополнительно может содержать иной органический краситель или бесцветное органическое соединение.

Анизотропная пленка может быть получена путем нанесения жидкокристаллической системы по любому из пунктов формулы 9-15 на подложку, ориентирующего воздействия и сушки.

Анизотропная пленка является, по крайней мере, частично кристаллической.

Материал пленки содержит по крайней мере два соединения из ряда I - VIII и/или по крайней мере два соединения, по крайней мере одной формулы I - VIII с, по крайней мере, двумя различными заместителями.

Сульфопроизводные 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола общих структурных формул I-VIII

$$X_{m}$$
 X_{m} $X_{$

$$X_m$$
 SO_3 M_j X_m SO_3 N_j N

где X, Y = из ряда CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, Cl, Br, OH, NH₂

М - противоион

0,1,2,3,4

ј - количество противоионов в молекуле красителя, в том числе, и дробное, при условии принадлежности одного противоиона нескольким молекулам; в случае, если количество сульфогрупп больше одной, противоионы могут быть различные;

могут быть получены любым из известных способов. Например, сульфопроизводные общей формулы X образуются при сульфировании 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола и его производных IX серной кислотой или олеумом различной концентрации в различных температурных интервалах.

где n = нз ряда 1, 2, 3, 4 m. z = нз ряда 0, 1, 2, 3, 4, причем m+z+n \leq 10 X. Y = из ряда CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, Cl. Br, OH, NH₂

Сульфопроизводные общей формулы X можно получить гидролизом соответствующих производных XI, образующихся при сульфировании соединения общей формулы IX хлорсульфоновой кислотой [Tocksteinova D., Slosar J., Urbanek J., Churachek J: Microchim.Acta 1979 II, 193] и ее смесями с олеумом различной концентрации. Сульфирование 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола и его производных можно вести как в среде сульфирующих агентов, так и в среде органических растворителей. Кроме того, сульфопроизводные 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола X можно получить путем конденсации ангидрида нафталевой кислоты или его производных XII с орто-фенилендиамином или его производными XIII, при условии, что хотя бы одно исходное соединение содержит в качестве заместителей одну или несколько сульфогрупп.

./*

m, z =из ряда 0, 1, 2, 3, 4, причем $m+z \le 7$ X, Y =из ряда $CH_3, C_2H_5, OCH_3, OC_2H_5, Cl, Br, OH, NH<math>_2$

Индивидуальные сульфопроизводные 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола можно получить также фракционированием их смесей путем дробного осаждения из растворов.

При растворении в воде сульфопроизводных 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола общих структурных формул I-VIII или их смесей молекулы этих соединений образуют анизометричные (стержнеобразные) агрегаты, в которых молекулы упакованы по модели «стопка монет». Каждый такой агрегат в водном растворе представляет собой мицеллу, имеющую двойной электрический слой, а сам раствор является высокодисперсной (коллоидной) лиофильной системой. При повышении концентрации раствора (концентрации мицелл) происходит самопроизвольное упорядочивание анизометричных агрегатов, что ведет к формированию нематической лиотропной мезофазы, то есть система становится жидкокристаллической. Концентрация, при которой система становится жидкокристаллической, зависит от соотношения сульфопроизводных 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола и составляет 3-50% масс. Жидкокристаллическое состояние легко фиксируется обычными методами, например, с помощью поляризационного микроскопа.

Жидкокристаллические растворы (системы) индивидуальных сульфопроизводных бензимидазола нафталевой кислоты общих структурных формул I-VIII, а также смесей этих соединений могут быть нанесены на поверхность подложки и ориентированы на ней любым известным способом [WO 94/28073, WO 00/25155]. Например, с помощью сдвигового усилия, с помощью гравитационного или электромагнитных полей. Для лучшего смачивания поверхности подложки и оптимизации реологических свойств жидкокристаллического раствора в него могут быть добавлены модифицирующие добавки, например, пластифицирующие водорастворимые полимеры анионоактивные или неионные ПАВ. Кроме того, могут быть использованы низкомолекулярные водорастворимые соединения. Такие добавки выбирают из веществ, не нарушающих степень ориентации жидкокристаллического раствора. При удалении растворителя из ориентированной пленки образуется анизотропная поликристаллическая пленка толщиной 0,2-1,2 мкм. Разница показателей преломления вдоль и поперек пленки в видимой области спектра 380-900 нм составляет 0,1-0,8. Такие характеристики достигаются у известных полимерных ретардеров при толщине пленки около 200 мкм, а это означает, что эффективность двулучепеломляющих пленок на основе заявляемых материалов в 100-200 раз выше.

Таким образом, заявленные сульфопроизводные 1,8-нафтоилен-1',2'- бензимидазола. способные к образованию лиотропной жидкокристаллической системы. позволяют получать слабоокрашенные анизотропные пленки, обладающие высокими оптическими параметрами.

Сущность изобретения иллюстрируется Фиг. 1-3. где на Фиг.1. представлена спектральная зависимость степени анизотропии, анизотропной пленки, полученной из сульфированного дибензимидазола нафталинтетракарбоновой кислоты; на Фиг.2. представлены электронные спектры поглощения сульфопроизводных: Фиг.2а — 3,6'-дисульфокислота 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола; Фиг.2б - 6'-амино-3-сульфокислота 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола; на Фиг.3 представлена зависимость коэффициентов преломления (Фиг.3а) и поглощения (Фиг.3б) от длины волны для пленки, полученной из 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол-6'-сульфокислоты.

Пример 1. Получение 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол-6'-сульфокислоты сульфированием 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола.

5,0 г 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола перемешивают в 30 мл 10% олеума в течение 1,5 часов, затем реакционную массу разбавляют водой из расчета получения 70%-ного раствора серной кислоты. Выделившийся осадок фильтруют, промывают соляной кислотой до отсутствия ионов SO_4^{-2} и сушат при 100оС. Получают 5,7 г (88%) 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол-6'-сульфокислоты.

ПМР-спектр (Bruker AC-300, DMSO) δ, м.д.: 7,78 (синглет, 2H), 7,95 (мультиплет, 2H), 8,39 (дублет,1H), 8,55 (дублет, 1H), 8,78 (мультиплет, 3H)

Масс-спектр (VISION 2000, negative reflectrone mode): Найдено: 347.8; Вычислено – 350.35

ИК-спектр (ИК-Фурье спектрометр ФСМ-1201, пленка на окнах KRS-5): 653, 1070, 1234 см- 1 (SO₃H); 1731,2 см- 1 (C=O).

Электронный спектр (спектрометр Ocean PC 2000, водный раствор): λ_{max} = 380 нм Элементный анализ: Найдено: С 61.61; 61.60; Н 2.67; 2.76 N 7.97; 8.12; S 9.32; 9.41. С₁₈H₁₀N₂O₄S. Вычислено: С 61.71; Н 2.88; N 8.00; О 18.27; S 9.15

Пример 2. Получение 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол-3,6'-дисульфокислоты сульфированием 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола.

3,0 г 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола перемешивают в 32 мл 20% олеума при температуре 50-55°C в течение 4 часов, затем реакционную массу разбавляют водой из

расчета получения 52%-ного раствора серной кислоты. Выделившийся осадок фильтруют, промывают соляной кислотой до отсутствия ионов SO_4^{-2} и сушат при 100оС. Получают 4,3г (90%) 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол-3,6'—дисульфокислоты.

ПМР-спектр (Bruker AC-300, DMSO) δ, м.д.: 7,82 (синглет, 2H), 7,97 (мультиплет, 1H), 8,64 (дублет, 2H), 8,78 (дублет, 2H), 9,03 (синглет, 1H)

Масс-спектр (VISION 2000, negative reflectrone mode): Найдено: 428.8 Вычислено: 430.41

ИК-спектр (ИК-Фурье спектрометр ФСМ-1201, пленка на окнах KRS-5): 653, 1070, 1234 см- 1 (SO₃H); 1731,2 см- 1 (C=O).

Электронный спектр (спектрометр Ocean PC 2000, водный раствор): λ_{max} =380 нм Элементный анализ: Найдено: C 50.11; 50, 08; H 2,05; 2,24; N 6.46; 6,62; S 14.50; 14.63. $C_{18}H_{10}N_2O_7S_2$ Вычислено: C 50.23; H 2.34; N 6.51; O 26.02; S 14.90

Пример 3. Синтез 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол-3,6,6'-трисульфокислоты сульфированием 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола.

1,5 г 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола перемешивают в 10 мл 20% олеума при 115-120оС в течение 14 часов. При охлаждении льдом добавляют 10 мл воды при температуре 17-20оС и оставляют смесь на сутки. Осадок отфильтровывают, промывают соляной кислотой и сушат при 100оС до постоянного веса. Получают 1,1 г (40%) 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол-3,6,6'-трисульфокислоты.

ПМР-спектр (Bruker AC-300, DMSO) δ , м.д.: 7,82 (синглет, 2H), 8,62 (синглет,1H), 8,77 (дублет, 2H), 8,90 (синглет, 1H), 9,00 (синглет, 1H)

Масс-спектр (VISION 2000, negative reflectrone mode): Найдено: 506.1; Вычислено: 510.48

ИК-спектр (ИК-Фурье спектрометр ФСМ-1201, пленка на окнах KRS-5): 653, 1070, 1234 см- 1 (SO₃H); 1731,2 см- 1 (C=O).

Электронный спектр (спектрометр Ocean PC 2000, водный раствор): λ_{max} =380 нм Элементный анализ: Найдено: С 42.15; 42.46; H 2.13; 2.06; N 5.22; 5.37; S 19.01; 19.16. С₁₈H₁₀N₂O₁₀S₃. Вычислено: С 42.35; H 1.97; N 5.49; O 31.34; S 18.84

Пример 4. Получение 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол-3-сульфокислоты конденсацией о-фенилендиамина и 3-сульфонафталевого ангидрида.

2,3 г 3-сульфонафталевого ангидрида и 1,4 г орто-фенилендиамина кипятят в 50 мл уксусной кислоты в течение 8 часов, затем смесь охлаждают до 15оС.

Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают охлажденной до 15оС уксусной кислотой и сушат. Получают 2,3 г смеси изомерных 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол-3—сульфокислоты и 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол-6—сульфокислоты.

Аналогичным образом могут быть получены сульфопроизводные 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола, содержащего различные заместители.

Пример 5. Получение композиции и пленки, определение оптических характеристик пленки.

12 г 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол-6'-сульфокислоты вносят при перемешивании при температуре 20°С в 65.0 г деионизованной воды, добавляют 5,3 мл 25% водного раствора аммиака и перемешивают до полного растворения. В полученный раствор вводят 10 г 1%-ного раствора сульфонола и тщательно перемешивают. Получают 92 г 13%-ного жидкокристаллического раствора. Раствор наносят на поверхность стеклянной пластины ракелем Майера №3 при линейной скорости 25 мм/сек при температуре 20°С и относительной влажности 65%. Сущат пленку при той же влажности и температуре.

Для определения оптических характеристик измеряют спектры пропускания образца в поляризованном свете в диапазоне длин волн 400-800 нм при ориентации плоскости поляризации падающего луча вдоль и поперек направления нанесения раствора, а также под углом 30° к нормали поляризации с помощью спектрофотометра Саггу-500. Полученные данные используют для расчета коэффициентов преломления (n_0, n_e) и коэффициентов поглощения (k_0, k_e) вдоль и поперек направления нанесения раствора согласно известной методике (Р. Lazarev, N. Ovchinnikova, and M. Paukshto, "Submicron Thin Retardation Coating", SID'01 DIGEST, San Jose, California, June 2001, Vol. XXXII, p. 571.). Расчетные значения коэффициентов для пленки, полученной из 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол-6'-сульфокислоты, представлены на рис.3. Полученная пленка является оптически анизотропной, обладает хорошими фазозадерживающими свойствами (рис.3а) имеет хорошие поляризационные характеристики в области 380-450 нм и очень низкое поглощение во всей видимой области, начиная с 500 нм (рис.3б).

Для всех заявленных соединений получены лиотропные жи́дкокристаллические системы и на их основе получены пленки с аналогично высокими характеристиками, что подтверждает достижение технического результата изобретения.

Формула изобретения:

1. Сульфопроизводное 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола общей структурной формулы:

$$\begin{bmatrix}
X_{m} & & \\
O & N & N \\
O & N & N
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
O & N & N \\
O & Y_{z}
\end{bmatrix}$$

$$M_{j}$$

где n = из ряда 1, 2, 3, 4

m. z = из ряда 0, 1, 2, 3, 4, причем $m+z+n \le 10$

X. Y =из ряда $CH_3, C_2H_5, OCH_3, OC_2H_5, Cl, Br, OH, NH<math>_2$

М - противоион

j - количество противоионов в молекуле красителя, в том числе, и дробное, при условии принадлежности одного противоиона нескольким молекулам; в случае n>1 противоионы могут быть различные

2. Сульфопроизводное 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола по п.1, отличающееся тем, что характеризуется по крайней мере одной из структурных формул I-VIII:

$$X_m$$
 SO_3 M_j X_m M_j X_m M_j X_m M_j X_m M_j X_m $X_$

где X, Y = из ряда CH_3 , C_2H_5 , OCH_3 , OC_2H_5 , Cl, Br, OH, NH_2

М - противоион

ИЗ

ряда

Z

0,1,2,3,4

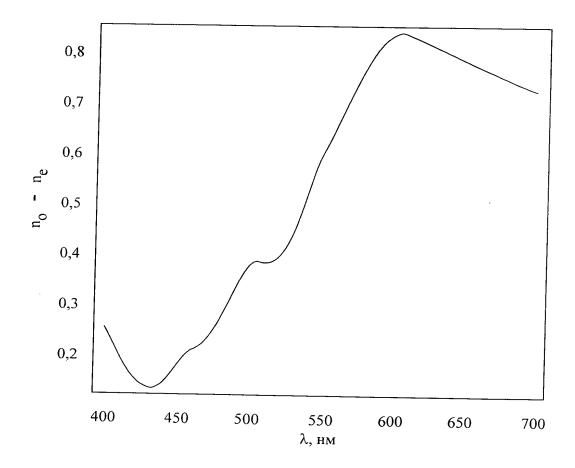
j - количество противоионов в молекуле красителя, в том числе, и дробное, при условии принадлежности одного противоиона нескольким молекулам; в случае, если количество сульфогрупп больше одной, противоионы могут быть различные

- 3. Сульфопроизводное 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола по п.1 или 2, отличающееся тем, что способно образовывать стабильную лиотропную жидкокристаллическую систему.
- 4. Сульфопроизводное 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола по любому из пунктов 1-3. отличающееся тем, что предназначено для получения оптически изотропных или анизотропных пленок.
- 5. Сульфопроизводное 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола по любому из пунктов 1-4, отличающееся тем, что предназначено для получения по крайней мере частично кристаллических пленок.
- 6. Сульфопроизводное 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола по любому из пунктов 1-5. отличающееся тем, что предназначено для получения поляризующих и/или двулучепреломляющих пленок.
- 7. Сульфопроизводное 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола по любому из пунктов 1-6, отличающееся тем, что входит в состав материала оптически изотропной или анизотропной поляризующей и/или двулучепреломляющей пленки.
- 8. Сульфопроизводное 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола по п.7, отличающееся тем, что в состав материала оптически изотропной и/или анизотропной пленки входят по крайней мере два соединения из ряда I VIII и/или по крайней мере два соединения, по крайней мере одной формулы I VIII с, по крайней мере, двумя различными заместителями.
- 9. Лиотропная жидкокристаллическая система, содержащая индивидуальное сульфопроизводное 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола по любому из пунктов формулы 1-8 или их смеси.
- 10. Лиотропная жидкокристаллическая система по п.9, отличающаяся тем, что ее основой является смесь воды и органического растворителя, смешивающегося с водой в любых соотношениях или ограниченно смешивающегося с водой.
- 11. Лиотропная жидкокристаллическая система по любому из п.п.9-10, отличающаяся тем, что содержание сульфопроизводных 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола или их смесей находится в пределах 3 30% масс., преимущественно 7-15% масс.
- 12. Лиотропная жидкокристаллическая система по любому из п.п.9-11, отличающаяся тем, что содержит до 5 % масс. поверхностно-активных веществ и/или пластификаторов.
- 13. Лиотропная жидкокристаллическая система по любому из п.п.9-12, отличающаяся тем, что содержание отдельных сульфопроизводных 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола

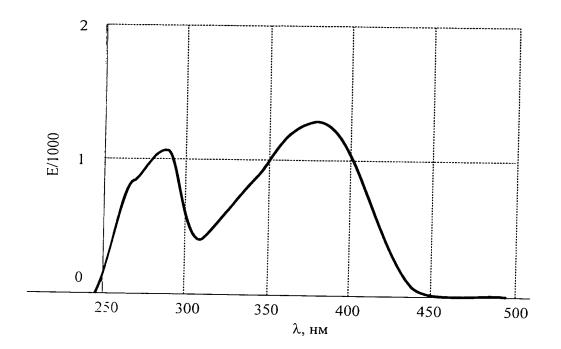
в смесях в зависимости от требуемых свойств может изменяться в следующих пределах:

- моносульфопроизводные формул I,II от 0 до 99%, преимущественно 50-99%:
- дисульфопроизводные формул III, IV,V от 0 до 99%, преимущественно 50-99%:
- трисульфопроизводные формул VI,VII от 0 до 30%, преимущественно 10-20%:
- тетрасульфопроизводные формулы VIII от 0 до 20%, преимущественно 1-10%.
- 14. Лиотропная жидкокристаллическая система по любому из п.п. 9-13. отличающаяся тем, что дополнительно содержит по крайней мере один водорастворимый органический краситель и/или органическое соединение, способные участвовать в образовании единой лиотропной жидкокристаллической системы с по крайней мере одним сульфопроизводным 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола формул I-VIII.
- 15. Лиотропная жидкокристаллическая система по любому из п.п. 9-14. отличающаяся тем, что содержит по крайней мере два соединения из ряда I VIII и/или по крайней мере два соединения, по крайней мере одной формулы I VIII с, по крайней мере, двумя различными заместителями.
- 16. Анизотропная пленка, содержащая индивидуальные сульфопроизводные 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола по любому из п.п.1-8, и/или смеси этих соединений.
- 17. Анизотропная пленка по п.16, отличающаяся тем, что дополнительно содержит иной органический краситель и/или органическое соединение.
- 18. Анизотропная пленка по любому из п.п. 16-17, отличающаяся тем, что получена путем нанесения жидкокристаллической системы по любому из пунктов формулы 9-15 на подложку, ориентирующего воздействия и сушки.
- 19. Анизотропная пленка по любому из п.п. 16 18, отличающаяся тем, что является, по крайней мере, частично кристаллической.
- 20. Анизотропная пленка по любому из п.п. 16 19, отличающаяся тем, что материал пленки содержит по крайней мере два соединения из ряда I VIII и/или по крайней мере два соединения, по крайней мере одной формулы I VIII с, по крайней мере, двумя различными заместителями.
- 21. Анизотропная пленка по любому из п.п. 16 20, отличающаяся тем, что является двулучепреломляющей пленкой. (200 60?)

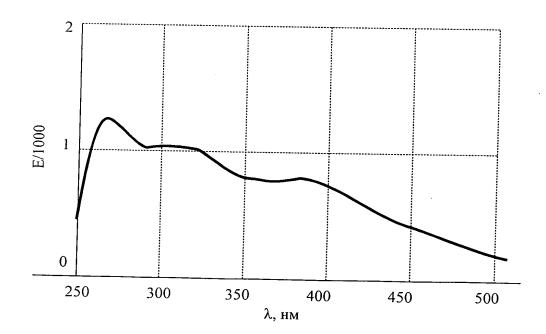
22. Анизотропная пленка по любому из п.п. 16 – 20, отличающаяся тем, что является поляризующей пленкой. (дем - ξ_0)



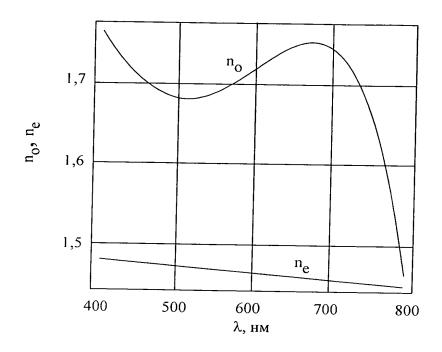
Фиг. 1



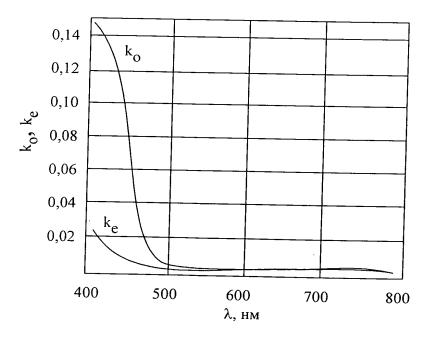
Фиг. 2а



Фиг. 2б



Фиг. За



Фиг. 3б

Реферат

Настоящее изобретение относится к органической химии, в частности к синтезу сульфопроизводных гетерошиклических соединений, и к получению оптически анизотропных покрытий на их основе.

Заявлены сульфопроизводное 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола обшей структурной формулы:

$$\left\{ \begin{bmatrix} X_m & & \\ &$$

где n = из ряда 1, 2, 3, 4

 $m, z = из ряда 0, 1, 2, 3, 4, причем <math>m+z+n \le 10$

 X_1 , $Y = _{M3}$ ряда CH_3 , C_2H_5 , OCH_3 , OC_2H_5 , Cl, Br, OH, NH_2

М - противоион

1

ј - количество противоионов в молекуле красителя, в том числе, и дробное, при условии принадлежности одного противоиона нескольким молекулам; в случае n>1 противоионы могут быть различные, способные к образованию лиотропной жидкокристаллической фазы. Заявленные соединения предназначенны, в частности, для получения оптически изотропных или анизотропных, по крайней мере, частично кристаллических пленок. Также предложены жидкокристаллические системы на основе заявленных соединений и анизотропные пленки.